

Rec'd PCT/PTO 15 APR 2005

PCT/JP03/13494

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

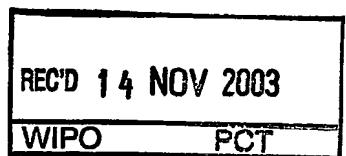
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 6月25日

出願番号 Application Number: 特願2003-181364

[ST. 10/C]: [JP2003-181364]

出願人 Applicant(s): 昭和電工株式会社



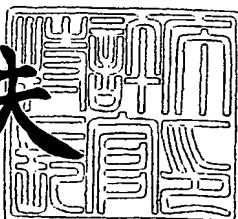
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3074754

【書類名】 特許願
【整理番号】 11H150206
【提出日】 平成15年 6月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01F 1/053
【発明の名称】 希土類含有合金粉末とその製造方法、希土類含有合金焼結体とその製造方法、磁気冷凍作業物質および磁歪材料
【請求項の数】 12
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電工株式会社内
【氏名】 中島 健一朗
【特許出願人】
【識別番号】 000002004
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
【識別番号】 100064908
【弁理士】
【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
【識別番号】 100108578
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 詔男
【選任した代理人】
【識別番号】 100089037
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704938

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類含有合金粉末とその製造方法、希土類含有合金焼結体とその製造方法、磁気冷凍作業物質および磁歪材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R_r T_t A_a$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luのうちから選択される少なくとも一種の希土類元素、TはFeを必須とし、その一部をCo、Ni、Mn、Pt、Pdのうちから選択される少なくとも一種の元素で置換可能である遷移金属元素、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbのうちから選択される少なくとも一種の元素であり、組成比を示すr、t、aは $5.0 \text{ 原子\%} \leq r \leq 6.8 \text{ 原子\%}$ 、 $73.8 \text{ 原子\%} \leq t \leq 88.7 \text{ 原子\%}$ 、 $4.6 \text{ 原子\%} \leq a \leq 19.4 \text{ 原子\%}$ である。)なる組成式で示される合金であって、該合金は組織中に85質量%以上のNaZn₁₃型の結晶構造と5質量%以上15質量%以下の α -Feとを含ませてなる希土類含有合金を、機械的手段によって平均粒径0.1μm～1.0mmの粉末に粉碎することを特徴とする希土類含有合金粉末の製造方法。

【請求項2】 少なくとも溶湯の温度から900℃までの範囲の冷却速度を $10^2 \sim 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ として、急冷凝固法により前記 $R_r T_t A_a$ なる組成式で示される合金を鋳造することを特徴とする請求項1に記載の希土類含有合金粉末の製造方法。

【請求項3】 前記 $R_r T_t A_a$ なる組成式で示される合金の鋳造後、さらに1080℃～1200℃の温度で3～42時間熱処理し、NaZn₁₃型の結晶構造を生成させて希土類含有合金を作製することを特徴とする請求項2に記載の希土類含有合金粉末の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか一項に記載の希土類含有合金粉末の製造方法により得られた希土類含有合金粉末を、成形し、焼結することを特徴とする希土類含有合金焼結体の製造方法。

【請求項5】 前記焼結を1200℃～1400℃の温度で行うことを特徴とする請求項4に記載の希土類含有合金焼結体の製造方法。

【請求項6】 前記希土類含有合金粉末を焼結後、水素雰囲気中で200℃～300℃の温度で保持し、焼結体に水素を吸収させることを特徴とする請求項4または5に記載の希土類含有合金焼結体の製造方法。

【請求項7】 前記R_rT_tA_a（但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luのうちから選択される少なくとも一種の希土類元素、TはFeを必須とし、その一部をCo、Ni、Mn、Pt、Pdのうちから選択される少なくとも一種の元素で置換可能である遷移金属元素、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbのうちから選択される少なくとも一種の元素であり、組成比を示すr、t、aは5.0原子%≤r≤6.8原子%、73.8原子%≤t≤88.7原子%、4.6原子%≤a≤19.4原子%である。）なる組成式で示される合金であって、該合金の組織中に85質量%以上のNaZn₁₃型の結晶構造と5質量%以上15質量%以下のα-Feとを含ませてなる希土類含有合金に水素を吸収させた後、機械的手段により粉碎することを特徴とする磁気冷凍作業物質の製造方法。

【請求項8】 前記R_rT_tA_a（但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luのうちから選択される少なくとも一種の希土類元素、TはFeを必須とし、その一部をCo、Ni、Mn、Pt、Pdのうちから選択される少なくとも一種で置換可能である遷移金属元素、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbのうちから選択される少なくとも一種の元素であり、組成比を示すr、t、aは5.0原子%≤r≤6.8原子%、73.8原子%≤t≤88.7原子%、4.6原子%≤a≤19.4原子%である。）なる組成式で示される合金であって、該合金の組織中に85質量%以上のNaZn₁₃型の結晶構造と5質量%以上15質量%以下のα-Feとを含ませてなる希土類含有合金からなり、平均粒径0.1μm～1.0mmであることを特徴とする希土類含有合金粉末。

【請求項9】 請求項8に記載の希土類含有合金粉末に水素を吸収させてキュリー温度を制御したことを特徴とする磁気冷凍作業物質。

【請求項10】 請求項8に記載の希土類含有合金粉末を、成形、焼結してなることを特徴する希土類含有合金焼結体。

【請求項 11】 請求項10の希土類含有合金焼結体に水素を吸蔵させてキュリー温度を制御したことを特徴とする磁歪材料。

【請求項 12】 請求項10の希土類含有合金焼結体に水素を吸蔵させてキュリー温度を制御したことを特徴とする磁気冷凍作業物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気冷凍作業物質または磁歪材料に用いられる希土類含有合金粉末や希土類含有合金焼結体とこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

NaZn_13 構造からなる希土類含有合金のうち、 $\text{La}-\text{Fe}-\text{Si}$ 系合金は外部磁場の変化に対して大きなエントロピー変化を伴う磁気相転移が発現し、磁気熱量効果に温度ヒステリシスがないことから、磁気冷凍作業物質としての応用が期待されている。

また、この合金に水素を吸蔵させることで磁気相転移温度を制御することができる上、水素吸蔵によってもエントロピー変化量が低下しない特長がある（非特許文献1参照）。このため、磁気相転移温度を常温付近として永久磁石を用いることにより、室温付近で動作可能な磁気冷凍作業物質として注目されている。

また、この合金系は外部磁場に対して等方的に大きな体積変化を示すことから、磁歪材料としても期待されている（非特許文献2参照）。

【0003】

従来報告されている NaZn_13 構造を有する $\text{La}-\text{Fe}-\text{Si}$ 系合金の製造方法としては、原料となる La 、 Fe 、 Si の金属をアーケにより溶解して合金塊を作製し、この合金塊を不活性雰囲気中で1000～1200°C、240時間～1000時間熱処理して母合金を作製し、これを再び溶解して溶融液滴を空間浮遊中に冷却凝固させて球状粒子を作製し、水素を吸蔵させて所定の磁気相転移温度に調整していた（特許文献1参照）。

【0004】

【非特許文献1】

藤田麻哉, 藤枝 俊, 深道和明, 遍歴電子メタ磁性La ($Fe_x - Si_{1-x}$)₁₃ 化合物の巨大な磁気体積および磁気熱量効果, 「までりあ」, 第41巻第4号(2002) p. 269-275

【非特許文献2】

藤田麻哉, 深道和明, 遍歴電子メタ磁性La ($Fe_x - Si_{1-x}$)₁₃ 化合物, 「固体物理」、Vol. 37 No. 6 (2002) p. 419-427

【特許文献1】

特開2003-96547号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記のような従来の希土類含有合金粉末の製造方法によると安価な原料を用いても長時間にわたる熱処理と二段階からなる溶解工程を行うために製造コストが高くなる上、合金中に含まれる酸素濃度が上昇するという問題があった。

【0006】

本発明は上述の課題に鑑みてなされたもので、磁気冷凍作業物質あるいは磁歪素子に用いられる希土類含有合金粉末あるいはその焼結体を、合金中に含まれる酸素濃度が上昇することなく、低成本で、かつ短時間で製造できる希土類含有合金粉末の製造方法の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

- (1) $R_r T_t A_a$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luのうちから選択される少なくとも一種の希土類元素、TはFeを必須とし、その一部をCo、Ni、Mn、Pt、Pdのうちから選択される少なくとも一種で置換可能である遷移金属元素、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbのうちから選択される少なくとも一種

の元素であり、組成比を示す r 、 t 、 a は $5.0\text{ 原子\%} \leq r \leq 6.8\text{ 原子\%}$ 、 $7.3.8\text{ 原子\%} \leq t \leq 8.8.7\text{ 原子\%}$ 、 $4.6\text{ 原子\%} \leq a \leq 19.4\text{ 原子\%}$ である。) なる組成式で示される合金であって、該合金の組織中に 85 質量% 以上の NaZn_{13} 型の結晶構造と 5 質量% 以上 15 質量% 以下の α -Fe を含ませてなる希土類含有合金を、機械的手段によって平均粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1.0\text{ mm}$ の粉末に粉碎することを特徴とする希土類含有合金粉末の製造方法、である。

【0008】

また、本発明は、

(2) 少なくとも溶湯の温度から $900\text{ }^\circ\text{C}$ までの範囲の冷却速度を $10^2 \sim 10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ として、急冷凝固法により前記 $R_r T_t A_a$ なる組成式で示される合金を鋳造することを特徴とする上記(1)記載の希土類含有合金粉末の製造方法、である。

また、本発明は、

(3) 前記 $R_r T_t A_a$ なる組成式で示される合金の鋳造後、さらに $1080\text{ }^\circ\text{C} \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ の温度で $3 \sim 42$ 時間熱処理し、 NaZn_{13} 型の結晶構造を生成させて希土類含有合金を作製することを特徴とする上記(2)記載の希土類含有合金粉末の製造方法、である。

【0009】

また、本発明は、

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の希土類含有合金粉末の製造方法により得られた希土類含有合金粉末を、成形し、焼結することを特徴とする希土類含有合金焼結体の製造方法、である。

また、本発明は、

(5) 前記焼結を $1200\text{ }^\circ\text{C} \sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ の温度で行うことを特徴とする上記(4)記載の希土類含有合金焼結体の製造方法、である。

また、本発明は、

(6) 前記希土類含有合金粉末を焼結後、水素雰囲気中で $200\text{ }^\circ\text{C} \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ の温度で保持し、焼結体に水素を吸収させることを特徴とする上記(4)又は(5)に記載の希土類含有合金焼結体の製造方法、である。

また、本発明は、

(7) $R_r T_t A_a$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luのうちから選択される少なくとも一種の希土類元素、TはFeを必須とし、その一部をCo、Ni、Mn、Pt、Pdのうちから選択される少なくとも一種の元素で置換可能である遷移金属元素、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbのうちから選択される少なくとも一種の元素であり、組成比を示すr、t、aは5.0原子% $\leq r \leq 6.8$ 原子%、73.8原子% $\leq t \leq 88.7$ 原子%、4.6原子% $\leq a \leq 19.4$ 原子%である。)なる組成式で示される合金であって、該合金の組織中に85質量%以上のNaZn₁₃型の結晶構造と5質量%以上15質量%以下の α -Feとを含ませてなる希土類含有合金に水素を吸蔵させた後、機械的手段により粉碎することを特徴とする磁気冷凍作業物質の製造方法、である。

【0010】

また、本発明は、

(8) $R_r T_t A_a$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luのうちから選択される少なくとも一種の希土類元素、TはFeを必須とし、その一部をCo、Ni、Mn、Pt、Pdのうちから選択される少なくとも一種で置換可能である遷移金属元素、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbのうちから選択される少なくとも一種の元素であり、組成比を示すr、t、aは5.0原子% $\leq r \leq 6.8$ 原子%、73.8原子% $\leq t \leq 88.7$ 原子%、4.6原子% $\leq a \leq 19.4$ 原子%である。)なる組成式で示される合金であって、該合金の組織中に85質量%以上のNaZn₁₃構造と5質量%以上15質量%以下の α -Feとを含ませてなる希土類含有合金からなり、平均粒径0.1μm～1.0mmであることを特徴とする希土類含有合金粉末、である。

【0011】

また、本発明は、

(9) 上記(8)に記載の希土類含有合金粉末に水素を吸蔵させてキュリー温度を制御したことを特徴とする磁気冷凍作業物質、である。

また、本発明は、

(10) 上記(8)に記載の希土類含有合金粉末を、成形、焼結してなることを特徴する希土類含有合金焼結体、である。

また、本発明は、

(11) 上記(10)に記載の希土類含有合金焼結体に水素を吸蔵させてキュリ一温度を制御したことを特徴とする磁歪材料、である。

また、本発明は、

(12) 上記(10)に記載の希土類含有合金焼結体に水素を吸蔵させてキュリ一温度を制御したことを特徴とする磁気冷凍作業物質、である。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、希土類元素R（但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luのうちから選択される少なくとも一種）、遷移金属元素T（但し、TはFeを必須とし、その一部をCo、Ni、Mn、Pt、Pdのうちから選択される少なくとも一種の元素で置換可能である）およびその他の元素A（但し、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbのうちから選択される少なくとも一種）からなる合金であって、該合金の組成（合金中のR、T、Aの原子百分率をそれぞれr、t、aで表す。）が5.0原子%≤r≤6.8原子%、73.8原子%≤t≤88.7原子%、4.6原子%≤a≤19.4原子%であり、しかも合金組織中に85質量%以上のNaZn₁₃構造を含む希土類含有合金からなる合金粉末とその製造方法に関するものである。

【0013】

本発明に係わる希土類含有合金において、上記の希土類元素R、遷移金属元素T、その他の元素AはそれぞれNaZn₁₃型の結晶構造の合金を作製するために必須である。

従来では一般に希土類元素R、遷移金属元素T、他の元素Aの好適な組成は、5.5≤r≤7.1原子%、73.8≤t≤88.7原子%、4.6≤a≤19.4原子%とされていた。理論値では、NaZn₁₃型の結晶構造の合金を

作製するための上記組成式中の r 、 t 、 a の割合は、 $r : (t + a) = 1 : 13$ 、すなわち r は 7.1 原子%である。

しかし本発明では、合金中の希土類元素 R の割合を理論値よりも少なくし、 $5.0 \leq r \leq 6.8$ 原子%とした。その結果、希土類含有合金中に $\alpha - Fe$ を 5 質量%以上残存させて、水素吸蔵処理後の希土類含有合金焼結体の強度を保つことが可能となった。

なお本発明に係わる希土類含有合金は、不純物として O、C、N 等を含む場合がある。この場合、O、C、N は、それぞれ 1 質量%以下で可能な限り低いほうが好ましい。

【0014】

本発明に係わる希土類含有合金は、合金組織中に 85 質量%以上の $NaZn_13$ 型の結晶構造を含む希土類含有合金を、熱処理により得るのに好都合であるため、急冷凝固法により鋳造することが好ましい。ここでの急冷凝固法としては、ストリップキャスト (SC) 法、遠心鋳造法などが挙げられる。ここでは SC 法を例として、本発明に係わる希土類含有合金の鋳造について詳説する。

【0015】

図 1 は、本発明に係わる希土類含有合金の製造に好適に用いられるストリップキャスト装置の例を示した模式図である。図 1 中、符号 1 は坩堝、2 はタンディッシュ、3 は銅ロール、4 は回収箱、5 は溶湯である。

本発明に係わる希土類含有合金の製造方法では、合金原料を、Ar、He などの不活性ガス雰囲気中、 $1500^{\circ}C \sim 1800^{\circ}C$ で坩堝 1 内にて溶解する。合金原料を溶解した溶湯 5 は、タンディッシュ 2 を経由して、図 1 の矢印方向に回転する水冷した銅ロール 3 上に注湯することによって急冷凝固させる。この際の冷却速度は、溶解した溶湯の温度から $900^{\circ}C$ までの範囲で、 $102 \sim 104^{\circ}C/\text{秒}$ とする。好ましくは冷却速度を $5 \times 10^2^{\circ}C/\text{秒} \sim 3 \times 10^3^{\circ}C/\text{秒}$ とすると結晶相を有するまま微細かつ均一な合金組織を容易に得ることができる。ここで得られた合金を熱処理前の希土類含有合金と呼ぶこともある。

$10^2^{\circ}C/\text{秒}$ より遅い冷却速度では $R-rich$ 相と $R-poor$ 相の大きさ、間隔が大きくなり、その後の熱処理によっても均一な $NaZn_{13}$ 型の結晶構

造を得ることが難しい。また、 $10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ より速い冷却速度では、合金が非晶質とFeとの混合物となり、生産性が低下するために好ましくない。溶湯の冷却速度は、銅ロール3の周速度または注湯量を制御することにより、所望の値にコントロールすることが出来る。

【0016】

上記の急冷凝固法で鋳造されたR_rT_tA_aなる組成の合金の例として、La(Fe0.89Si0.11)13合金断面の反射電子像を図2に示す。反射電子像では平均原子量が大きいほど白色に、平均原子量が小さいほど黒色に像を結ぶ。このため、希土類含有量の多いR-rich相は白色に、これとくらべて希土類含有量が少ないR-poor相は灰色に結像することになる。図2に示すように、上記の急冷凝固法で製造された合金は、希土類含有量の多いR-rich相および希土類含有量の少ないR-poor相から構成されている。図2の反射電子像から白色のR-rich相の大きさは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、灰色で示されたR-poor相の大きさは直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下で均一に分布していることが分かる。

【0017】

鋳造後の希土類含有合金の組織について、R-rich相とR-poor相の大きさはそれぞれ直径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下で均一に分散していることが望ましい。希土類含有合金がこのような組織を持つことで元素の拡散距離が短くなるため、短時間の熱処理により α -Feを微細かつ均一に分散させることができる。その結果、短時間の熱処理によりNaZn₁₃型の結晶構造の割合を85質量%以上とする希土類含有合金を得ることが容易になる。溶湯の温度から $900\text{ }^\circ\text{C}$ までの範囲の冷却速度を $102\sim104\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ として、急冷凝固法により鋳造することにより、R-rich相とR-poor相の大きさがそれぞれ直径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である希土類含有合金を安定して製造することが出来る。

【0018】

上記の急冷凝固法で鋳造した合金（熱処理前の希土類含有合金）は、熱処理により合金組織におけるNaZn₁₃構造の割合を85質量%以上とすることができる。図3にストリップキャスト法により鋳造した後、 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ で12時間熱処理した合金の粉末のX線回折図の例を示す。なお、図3に示した合金は、Rと

してLa、TとしてFe、AとしてSiを原料としており、それぞれの原子百分率はr=6.8%、t=82.9%、a=10.3%である。

図3に示す希土類含有合金において、NaZn₁₃構造であるLa(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃の生成量は、粉末X線回折測定における最強強度を示すピーク位置でのLa(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃のピーク強度と、最強強度を示すLa(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃のピーク強度および最強強度を示すそれ以外の相のピーク強度の総和との比を求めることにより、簡易的に算出することができる。

【0019】

例えば、図3中に矢印で示したLa(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃の最強ピーク位置はCuK α 線を用いて測定した場合は38.4°付近、それ以外の相として α -Feの最強ピーク位置は44.7°である。従って、La(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃の生成量は、38.4°のピーク強度/(38.4°のピーク強度+44.7°のピーク強度)×100(%)で算出することができる。このことから、それぞれの相の割合について検量線を作成することができる。上記の算出法によれば、図3よりLa(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃の生成量は92質量%、 α -Feは8質量%となる。

【0020】

これに対応するように、熱処理前の希土類含有合金の組織を示す図2の反射電子像では、微細なR-rich相、R-poor相が見られたが、熱処理後の希土類含有合金の組織を示す図4の反射電子像では、少量の α -FeとLa(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃から構成されていることがわかる。

図2乃至図4から、本発明に係わる急冷凝固法で鋳造した合金は、熱処理によりR-rich相、R-poor相が消失しやすく、NaZn₁₃構造のLa(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃の存在比率を容易に85質量%以上とすることができる。

【0021】

上記の方法で鋳造した希土類含有合金を熱処理する場合の熱処理温度は、1080°C~1200°Cの範囲とするのが好ましい。例えば昇温速度を10K/分と

し、最高温度での保持時間1時間として真空中で希土類含有合金を熱処理する場合、1080℃～1200℃で合金を熱処理すると合金中のR-rich相とR-poor相が消失してLa(Fe0.89Si0.11)13が増加し、La(Fe0.89Si0.11)13の生成量は85質量%を超えることがわかった。

しかし、1200℃より高温で熱処理を行うと、合金表面の希土類が蒸発して希土類成分が欠乏し、NaZn13相の分解が起こる。また、合金中に残存する α -Feのサイズも大きくなるため、合金を微粉にする際の粉碎性に悪影響を及ぼす。従って、熱処理温度を1200℃より高温とすることは好ましくない。また、熱処理温度を1080℃より低温とすると、NaZn13相の生成量は85%に達せず、合金中に α -FeのほかにLaとラメラー状のFeが残存しやすいために好ましくない。

【0022】

また、図5に最高保持温度を1100℃として希土類含有合金を熱処理する場合の最高温度での保持時間とLa(Fe0.89Si0.11)13生成量の関係を示した。1100℃で保持した場合には、熱処理時間が12時間を越えると徐々にLa(Fe0.89Si0.11)13の生成量が減少することがわかる。この原因是、本来ならば図4のとおり均一になるべき合金組織が図6に示すように、合金の表面近傍で希土類成分が分離、消失するためであると考えられる。このような組織が出現すると粉碎性に悪影響を及ぼすため好ましくない。図4と図5に示す知見から、熱処理は1080～1200℃で3～42時間行うのが好ましく、さらに熱処理最高温度を1100～1120℃とし保持時間を6～12時間とすることが最も適当であることがわかった。

【0023】

急冷凝固法により鋳造し熱処理した希土類含有合金（熱処理後の希土類含有合金と呼ぶこともある）の形状は、薄片状であるため、そのままでは磁気冷凍作業物質や磁歪材料としての実用に適さない。そのため、粉碎して平均粒径が0.1 μm ～1.0mmの粉末とし、そのままあるいは成形および焼結して焼結体に加工して磁気冷凍作業物質あるいは磁歪材に使用する。例えば、200 μm 以上の

粉末はそのまま磁気冷凍作業物質として使用するのに好適である。また $200\mu m$ 未満の粉末は、焼結体に加工し磁歪素子あるいは磁気冷凍作業物質として用いるのに好都合である。

【0024】

上記希土類含有合金は、粉末の目標とする平均粒径が $500\mu m$ 以上であればジョークラッシャー、 $50 \sim 500\mu m$ であればディスクミル、 $50\mu m$ 以下であれば、アトライターあるいは窒素やアルゴンなど不活性ガスを用いたジェットミルなどの機械的手段を用いて粉碎することができる。さらに、必要に応じて粉碎後に篩い分けることで、所望の粒度の粉末を得ることができる。また粉末の形状は、ジェットミルを例にすると、粉碎容器内の合金量と粉碎ガスの圧力によって制御することが可能である。

【0025】

上記希土類含有合金を機械的手段により粉碎する場合、粉末X線回折により求めた合金中のNaZn₁₃構造の生成量が85質量%より小さくて α -Feの存在比率が15質量%より大きいと、合金の粉碎性は著しく悪化する。逆にNaZn₁₃構造の生成量が85質量%以上を示した合金は脆いため、容易に粉碎することができる。従って希土類含有合金を機械的に粉碎する場合、合金中のNaZn₁₃構造の生成量は85質量%以上、 α -Feは15質量%以下に制御する必要がある。

【0026】

希土類含有合金中のNaZn₁₃構造の生成量および α -Feの存在比率は、合金の組成および鋳造後の合金の熱処理条件により制御することができる。希土類含有合金中のNaZn₁₃構造の生成量を85質量%以上、 α -Feを15質量%以下に制御するためには、R_rT_tA_a（但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luのうちから選択される少なくとも一種の希土類元素、TはFeを必須とし、その一部をCo、Ni、Mn、Pt、Pdのうちから選択される少なくとも一種で置換可能である遷移金属元素、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbのうちから選択される少なくとも一種の元素であり、組成比を示すr、t、aは5.0原子%

$\leq r \leq 6.8$ 原子%、 73.8 原子% $\leq t \leq 88.7$ 原子%、 4.6 原子% $\leq a \leq 19.4$ 原子%である。)なる組成式で示される希土類含有合金を急冷凝固法により铸造し、さらに $1080^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度で $3 \sim 42$ 時間热処理すればよい。

【0027】

しかし希土類含有合金を粉末のまま用いる場合、粉末粒子内部に α -Feを5質量%以上残存させると合金粉末の强度が増し、合金粉末の崩壊が防げる。その結果、例えば合金粉末を磁気冷凍作業物質として用いた場合、フィルターの目詰まりが防げて信頼性が向上する利点がある。そのため、希土類合金含有粉末中には、5質量%以上15質量%以下の α -Feが残存することが望ましい。

【0028】

希土類含有合金粉末を成形する場合には、成形圧力 0.8 t/cm^2 以上であれば成形体として十分な强度であり、搬送など実際の工程に適用できるが、これ以下の成形圧力で成形した場合には强度が弱く割れ、欠けが発生して使用が困難となる。

【0029】

成形体を真空あるいは不活性雰囲気中、 $1200 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1280 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ で焼結すると高密度の希土類含有合金焼結体が作製できる。その一例として、粉末の粒径が $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であるときの焼結温度と得られた焼結体の密度との関係を図7に示す。これから、 1280°C 以上で焼結すると十分な密度が得られることがわかる。例えば、粒径 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ のLa(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃粉末から作製した成形体は 1280°C で3時間焼結をしたあと、 1100°C で12時間热処理すると密度 6.9 g/cm^3 以上のLa(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃焼結体を作製することができる。

【0030】

この希土類含有合金焼結体のキュリー温度の制御は、焼結体に水素を吸蔵させて達成できる。この希土類含有合金焼結体に水素を吸蔵させたときの吸蔵温度と格子定数の関係を図8に示した。室温～ 200°C では格子定数の变化がなく、水素吸蔵が見られないが、 200°C 以上では水素吸蔵に伴う格子定数の增加が観測

されている。従って焼結体に水素を吸蔵させるためには、大気圧の水素中で最高温度200～300℃、好ましくは230～270℃で1時間以上保持し、水素雰囲気のまま冷却するのが好ましい。このように焼結体に水素を吸蔵させ格子定数を変化させることにより、希土類含有合金焼結体のキュリー温度を制御することができる。

【0031】

焼結体が過剰に吸蔵した水素は、吸蔵後にArあるいは真空中100～200℃で熱処理することにより放出することができる。図9は大気圧水素中、400℃で加熱して焼結体中に水素を過剰に吸蔵させた後に、種々の温度で脱水素処理した場合の焼結体の格子定数の変化を示す。これから、脱水素処理温度が上昇するにつれて格子定数が減少していることがわかる。特に、190℃付近から顕著に格子定数が減少している。

【0032】

α -Fe存在比率が5質量%より小さい希土類元素含有合金焼結体に水素を吸蔵させた場合、水素吸蔵に伴い焼結体にクラックが多数入り、機械的強度が低下するため好ましくない。従って、希土類元素含有合金焼結体に水素を吸蔵させ、キュリー温度を制御する場合、焼結体の機械的強度を保持するためには、希土類含有合金の組織中に α -Feが5質量%以上あるのが好ましい。すなわち、粉碎効率と焼結体の強度が両立するためには、希土類含有合金中の α -Feの存在比率が5質量%以上15質量%以下とすることが好ましい。

【0033】

希土類含有合金の組織中には、 $NaZn_13$ 構造および α -Fe以外に第二相の存在が許容される。この第二相はエントロピー変化のピーク幅を広げて熱変換効率を向上させる作用も期待できる。

本発明の製造方法により希土類含有合金焼結体を作製すると、従来の複数回にわたる長時間の熱処理が不要であるので酸素濃度を低くすることができます。具体的には焼結体中の酸素濃度が5000ppm以下の焼結体を得ることができる。

本発明で得られた希土類含有合金焼結体は、大気あるいは湿潤雰囲気にさらすと腐食するため、必要に応じて樹脂や金属で被覆することで腐食の進行を防止す

することができる。これにより、焼結体中の酸素および窒素濃度を 5000 ppm 以内に抑えることができる。

本発明では粉末、焼結体、成形体の酸素濃度を低く抑えることができるので、出発原料の希土類金属の純度は 98 質量% 程度で十分な特性が見込める。

【0034】

本発明の希土類含有合金粉末を磁気冷凍作業物質として使用するときには、希土類含有合金に粉碎前に水素を吸収させることにより、磁気相転移温度の制御と粉碎性の向上の両立が可能となる。

本発明で得られる希土類含有合金焼結体を磁歪材料として用いる場合には、焼結体の周囲にコイルを巻いて磁場を変化させて焼結体の寸法変化により磁歪素子として使用できる。磁気冷凍作業物質としては、平板の合金、多孔質の焼結体か、粉末をチューブに詰めて冷媒を通じさせる構成にすることにより使用できる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

(実施例)

L_a 金属（純度 98 質量% 以上）6.5 原子%、純鉄（純度 99 質量% 以上）83.2 原子%、S_i 金属（純度 99.99 質量% 以上）10.3 原子% を Ar 雰囲気中で溶解し、ストリップキャスト法にて厚さ 0.25 mm の薄帯に鋳造した。その後、鋳造した L_a-Fe-S_i 合金を 1100°C で 12 時間、真空中で熱処理した。

このようにして得られた L_a-Fe-S_i 合金をディスクミルで粉碎して粒径 100 μm にて篩い分けた。このときの粉碎効率は 1.2 kg/h であった。さらに、得られた粉末を成形圧 1.0 t/cm² にて窒素雰囲気中で成形し、1280°C で 3 時間、真空中で焼結した後に 1100°C で 12 時間保持して熱処理を行い、L_a (Fe 0.89 Si 0.11) 13 焼結体を得た。

【0036】

この焼結体の X 線回折測定を行ったところ焼結体の NaZn₁₃ 型の結晶構造の L_a (Fe 0.89 Si 0.11) 13 のピーク強度比は 93 質量% であった

。La(Fe0.89Si0.11)13以外の相として7質量%の α -Feのピーカーが認められた。

この焼結体を大気圧水素中、270℃で1時間保持すると格子定数が0.9%膨張して水素が吸蔵されていることが粉末X線回折から確認できた。なお、体積膨張に伴う焼結体のひび割れは観測されなかった。

この焼結体の酸素、窒素濃度を観測した結果、酸素濃度は2250ppm、窒素濃度は80ppmであった。

【0037】

(比較例1)

La金属(純度98質量%以上)6.5原子%、純鉄(純度99質量%以上)83.2原子%、Si金属(純度99.99質量%以上)10.3原子%をAr雰囲気中で溶解し、間隔30mmの銅鋳型を用いてLa-Fe-Si合金を鋳造した。このときの溶湯の温度から900℃までの範囲の冷却速度は100℃/sec未満であった。

この合金を、1100℃で12時間熱処理すると α -Feが46質量%、NaZn13構造であるLa(Fe0.89Si0.11)13は54質量%であった。ディスクミルで粉碎して粒径100μmにて篩い分けると、 α -Feの存在比率が15質量%を超えていたため、粉碎効率は0.2kg/hに達しなかった。得られた粉末を成形圧1.0t/cm²にて窒素雰囲気中で成形し、1280℃で3時間、真空中で焼結した後に、1100℃で12時間保持して熱処理を行い、La(Fe0.89Si0.11)13焼結体を得た。

【0038】

この焼結体を大気圧水素中、270℃で1時間保持すると格子定数が0.9%膨張して水素が吸蔵されていることが粉末X線回折から確認できた。なお、体積膨張に伴う焼結体のひび割れは観測されなかった。

この焼結体の酸素、窒素濃度を観測した結果、酸素濃度は6200ppm、窒素濃度は130ppmであった。

この素子の磁場中での体積膨張率は実施例と比較すると40%以下であった。

【0039】

(比較例2)

L a 金属（純度98質量%以上）7.0原子%、純鉄（純度99質量%以上）82.7原子%、S i 金属（純度99.99質量%以上）10.3原子%をA r 雰囲気中で溶解、ストリップキャスト法にて厚さ0.25mmの薄帯に鋳造した。その後得られたL a - F e - S i 合金を、1100°Cで12時間、真空中で熱処理し、さらにディスクミルで粉碎して粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ にて篩い分けた。このときの粉碎効率は1.3kg/hであった。得られた粉末を成形圧1.0t/cm²にて窒素雰囲気中で成形し、1280°Cで3時間、真空中で焼結した後に1100°Cで12時間保持して熱処理を行い、L a (F e 0.89 S i 0.11) 13 焼結体を得た。

【0040】

この焼結体のL a (F e 0.89 S i 0.11) 13 のピーク強度比から求めた存在比率は99質量%であった。L a (F e 0.89 S i 0.11) 13 以外の相として1質量%の α -F e が存在することがピーク強度から認められた。

この焼結体を大気圧水素中、270°Cで1時間保持すると格子定数が0.9%膨張して水素が吸蔵されていることが粉末X線回折から確認できた。しかしながら、焼結体は水素吸蔵に伴いクラックが導入されて破壊し、原形をとどめておらず、粉々となった。

【0041】

【発明の効果】

以上説明したように本発明の製造方法によれば、従来の製法と比べて安いコストでN a Z n 13 構造を有するL a - F e - S i 系をはじめとした希土類含有合金からなる磁歪材料や磁気冷凍作業物質を安定して作製でき、磁気冷凍装置あるいは磁歪素子の普及に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係わる希土類含有合金の製造に用いるストリップキャスト装置を示す模式図である。

【図2】 ストリップキャスト法により得られたL a (F e 0.89 S i 0.11) 13 合金断面の反射電子像である。

【図3】ストリップキャスト法により急冷凝固して作製した合金を1100°Cで12時間熱処理した合金の粉末のX線回折図である。

【図4】1100°Cで12時間熱処理して得られた合金断面の反射電子像である。

【図5】1100°Cにおいて熱処理時間とLa(Fe0.89Si0.11)13生成量の関係を示す図である。

【図6】1100°Cで200時間熱処理して得られた合金の断面の反射電子像である。

【図7】焼結温度と得られた焼結体の密度との関係を示した図である。

【図8】La(Fe0.89Si0.11)13焼結体について水素処理温度(吸蔵温度)と格子定数の関係を示した図である。

【図9】脱水素温度とLa(Fe0.89Si0.11)13の格子定数との関係を示した図である。

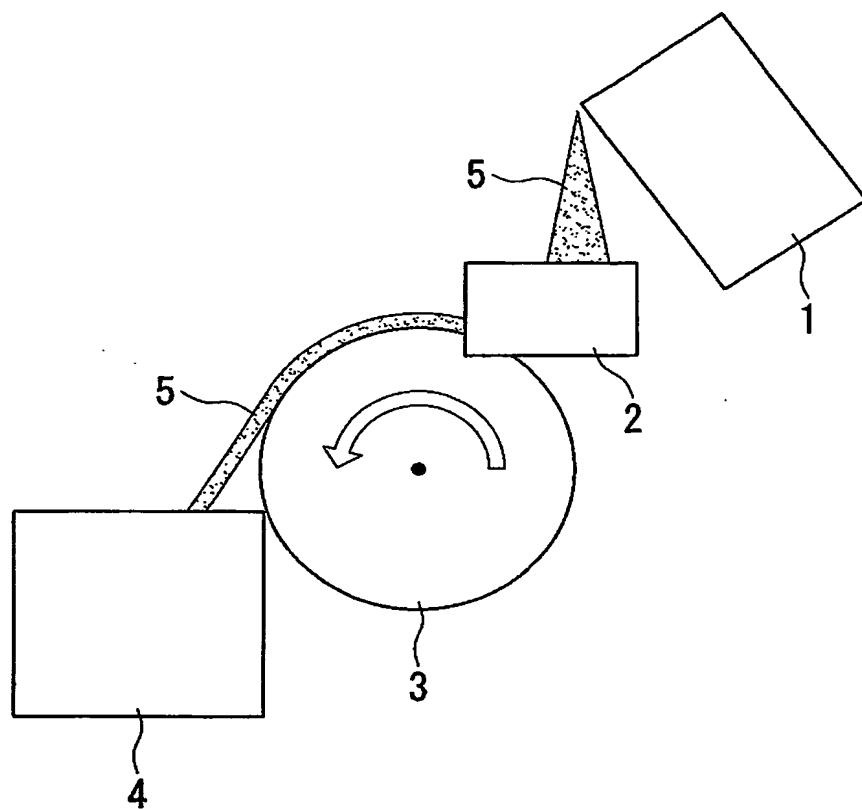
【符号の説明】

- 1 埋堀
- 2 タンディッシュ
- 3 銅ロール
- 4 回収箱
- 5 溶湯

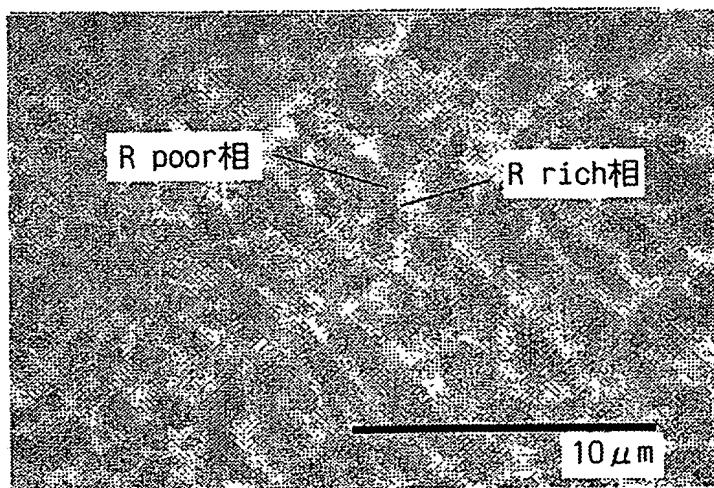
【書類名】

図面

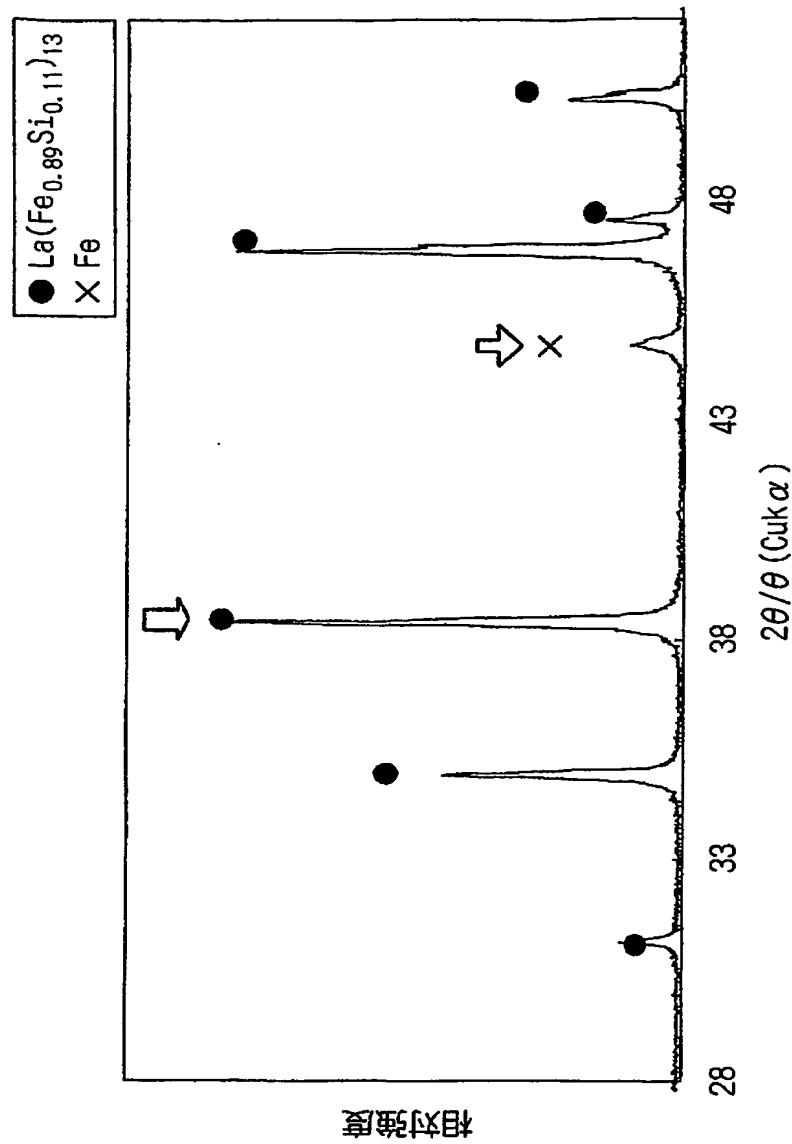
【図1】



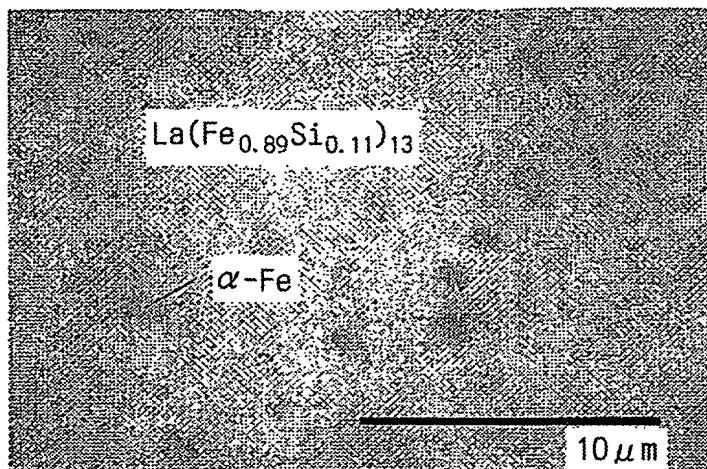
【図2】



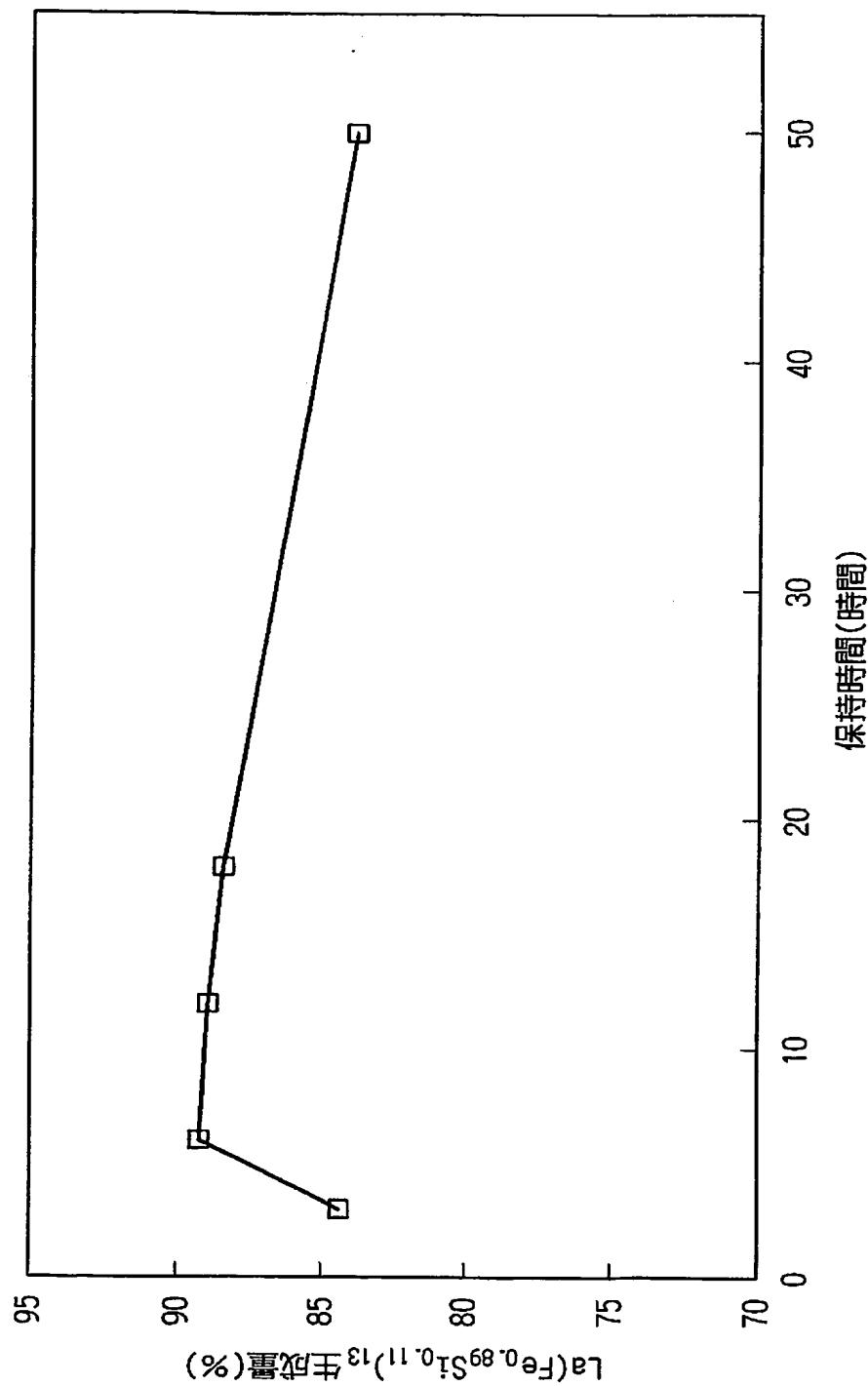
【図 3】



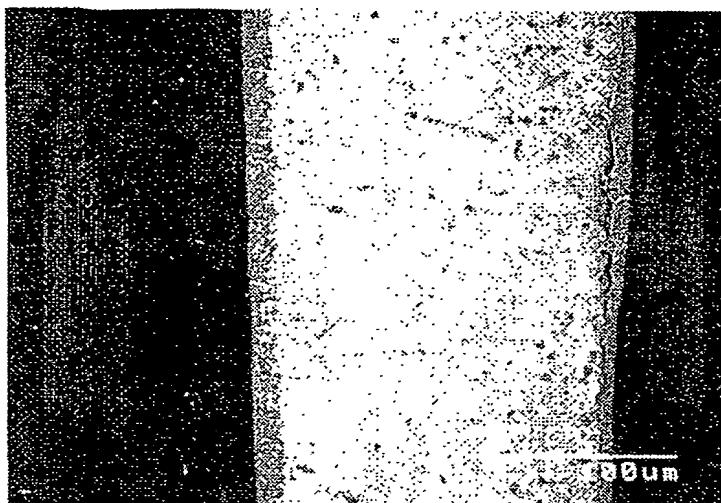
【図4】



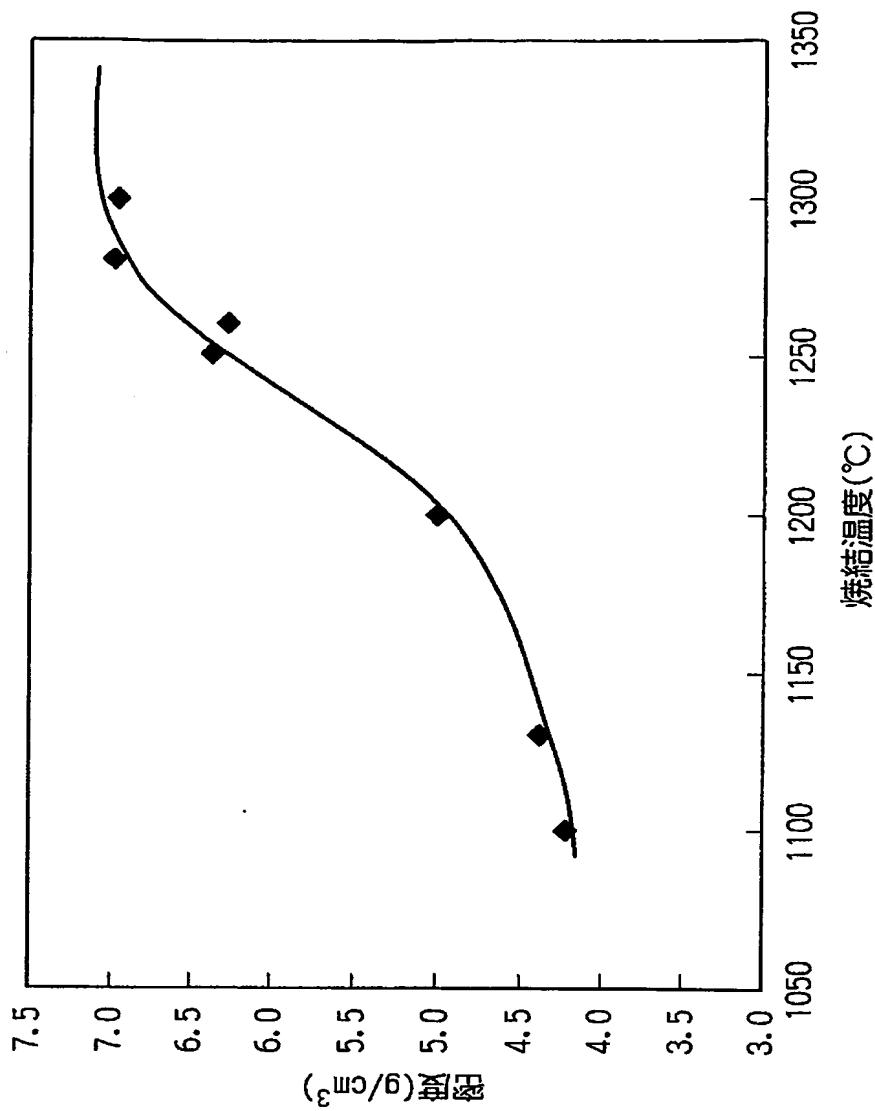
【図5】



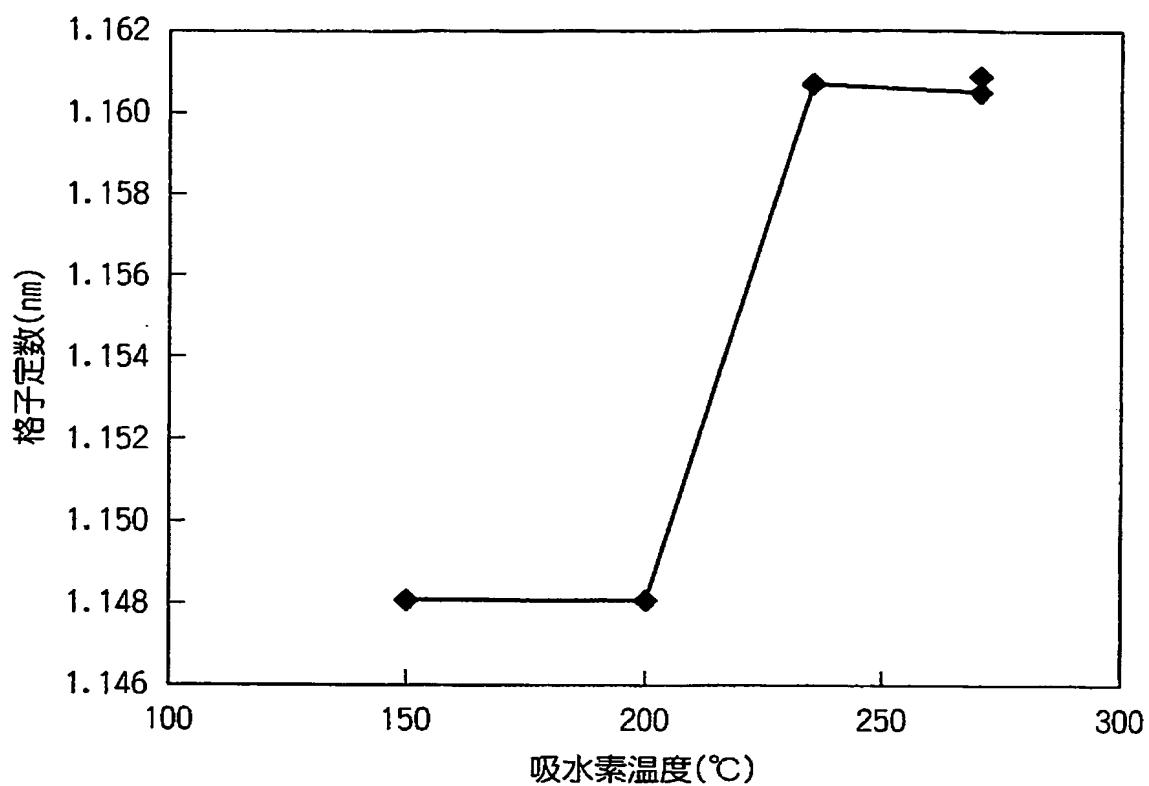
【図6】



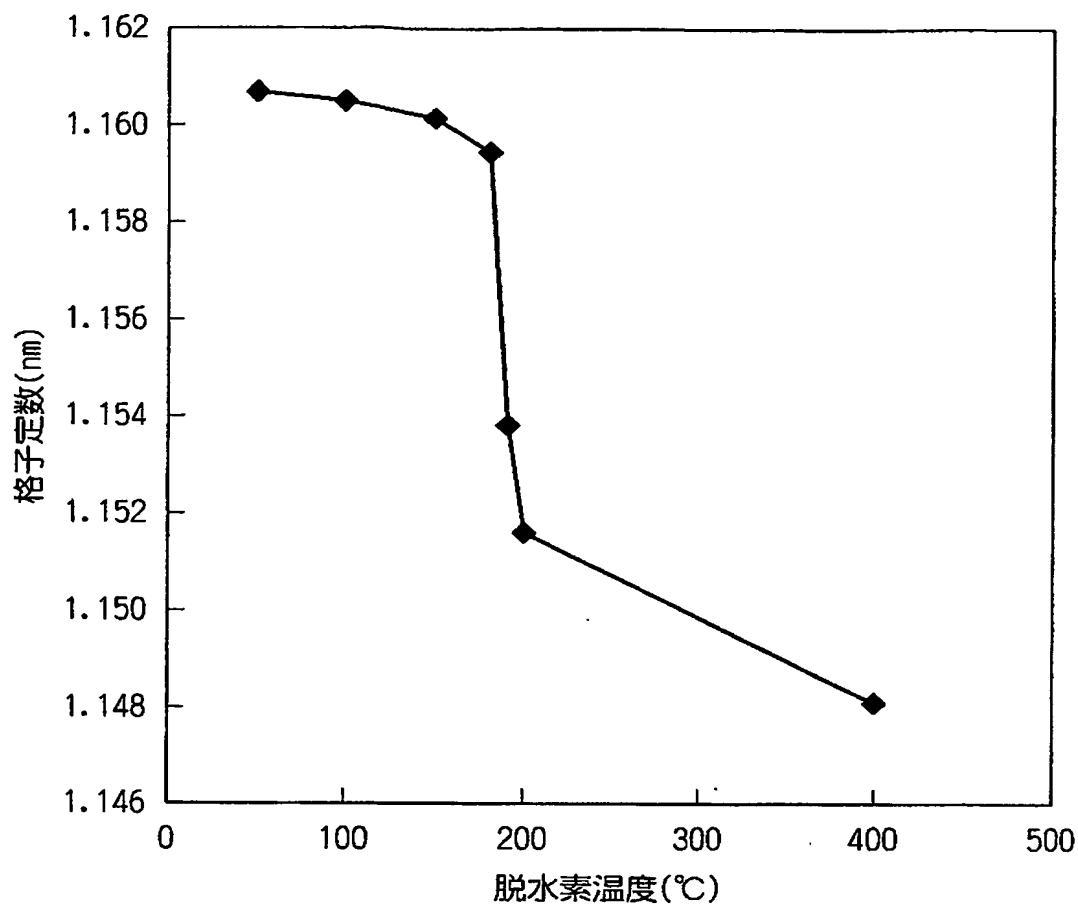
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 希土類含有合金粉末又はその焼結体を、合金中に含まれる酸素濃度が上昇することなく、低コストで、短時間で製造できる希土類含有合金粉末の製造方法の提供。

【解決手段】 $R_r T_t A_a$ (R はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luから選択される一種以上の希土類元素、 T はFeを必須とし、その一部をCo、Ni、Mn、Pt、Pdから選択される一種以上で置換可能である遷移金属元素、 A はAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbのうちから選択される一種以上の元素、 $5.0 \text{ 原子\%} \leq r \leq 6.8 \text{ 原子\%}$ 、 $73.8 \text{ 原子\%} \leq t \leq 88.7 \text{ 原子\%}$ 、 $4.6 \text{ 原子\%} \leq a \leq 19.4 \text{ 原子\%}$) で示される合金であって、該合金組織中に85質量%以上のNaZn13型の結晶構造と5~15質量%以下の α -Feとを含ませてなる希土類含有合金を、機械的に平均粒径 $0.1 \mu\text{m} \sim 1.0 \text{ mm}$ の粉末に粉碎する。

【選択図】

図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-181364
受付番号	50301059155
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成 15 年 6 月 26 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男
【選任した代理人】	
【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆
【選任した代理人】	
【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和
【選任した代理人】	
【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付力口小青幸良（続巻）

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 村山 靖彦

次頁無

特願2003-181364

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名 昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.